PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERT	טם ט	TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)				
(51) Classification internationale des brevets ⁶ :		(11) Numéro de publication internationale: WO 98/17379				
B01F 17/00, C11D 3/00	A1	(43) Date de publication internationale: 30 avril 1998 (30.04.98)				
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR (22) Date de dépôt international: 15 octobre 1997 (DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).				
(30) Données relatives à la priorité: 96/12819 22 octobre 1996 (22.10.96)	F	Publiée Avec rapport de recherche internationale. R				
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): S D'EXPLOITATION DE PRODUITS POUR LES TRIES CHIMIQUES SEPPIC [FR/FR]; 75, quai F-75321 Paris Cedex 07 (FR).	INDU	S-				
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MILIUS [FR/FR]; Boulevard Joseph Garnier, F-06000 N BOITEUX, Jean-Pierre [FR/FR]; Le Fargadou, Saix (FR). CARRAUSSE, Maryse [FR/FR]; 6, ru F-81100 Castres (FR).	ice (FR F-817	k). 10				
(74) Mandataire: CONAN, Philippe; L'Air Liquide S.A., d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).	75, qu	iai				
(54) Title: ANTIFOAM COMPOSITIONS AND INTER	MEDIA	TE ANHYDROUS COMPOSITIONS				
(54) Titre: COMPOSITIONS ANTI-MOUSSE ET COM	POSITI	ONS ANHYDRES INTERMEDIAIRES				
(57) Abstract						
The invention concerns novel surfactant compositions derived from alkypolyglycosides and a novel method of immobilising which passes through anhydrous intermediates free of fatty alcohols.						
(57) Abrégé						
	L'invention consiste en de nouvelles compositions tensioactives dérivées des alkylpolyglycosides et un nouveau procédé de blocage qui passe par des intermédiaires anhydres et exempts d'alcools gras.					

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
ΑU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonic	SZ	Swaziland
AZ.	Azerbaidjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbadc	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	lsraēl	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italic	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavic
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	zw	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire	NZ .	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun		démocratique de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	니	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

15

20

25

30

COMPOSITIONS ANTI-MOUSSE ET COMPOSITIONS ANHYDRES INTERMEDIAIRES

5 La présente invention concerne des compositions antimousse ainsi que des compositions anhydres intermédiaires.

Certaines opérations de nettoyage industriel telles que le nettoyage des bouteilles ou le nettoyage en place peuvent entraîner la formation d'une mousse importante. Elle est notamment due à la présence de salissures alimentaires ou de résidus de colle présents sur les bouteilles. En vue de diminuer, voire d'empêcher la formation de cette mousse, il est connu d'ajouter à la composition nettoyante un ou plusieurs tensioactifs démoussants. Ces tensioactifs démoussants sont généralement du type non-ionique.

Un des objets de la présente invention consiste en de nouvelles compositions tensioactives dérivés des alkylpolyglycosides.

Les alkylpolyglycosides sont des tensioactifs nonioniques bien connus. Leur procédé de fabrication est par exemple décrit dans la demande de brevet EP-A-0 077 167.

Toutefois, à ce jour, il est impossible d'utiliser des compositions tensioactives à base d'alkylpolyglycosides qui soient exemptes d'eau ou exemptes d'alcool gras. En effet, les températures de fusion très élevées des alkylpolyglycosides ne permettent pas de les manipuler sous forme anhydre. Ils sont donc dilués dans l'eau ou présentés en mélange avec un ou des alcools gras.

La demande de brevet EP-A-0 489 777 décrit des compositions anti-mousse comprenant des alkylpolyglycosides dont la chaîne alkyle comprend de 6 à 12 atomes de carbone.

La demande de brevet allemand n° DE 38 35 199 décrit des alkylpolyglycosides bloqués par un radical arylméthyle ou alkyle présentant des propriétés anti-mousse.

Cependant, il est clair pour l'homme du métier que la réaction de blocage mise en oeuvre dans cette publication ne peut pas s'appliquer aux nombreux réactifs de blocage qui se décomposent dans l'eau. Dans un autre aspect de la présente

invention, la Demanderesse a donc cherché à développer un nouveau procédé de blocage qui passe par des intermédiaires anhydres et exempts d'alcools gras.

L'invention a donc pour objet la composition (A) comprenant :

a) au moins un composé de formule (I)

$$(Z)_{v} - (G)_{x} - O - R_{A}$$
 (I)

b) au moins un composé de formule (II)

$$Z-O-[CH_2-CH(R_1)-O]_n-R_B$$
 (II)

- 10 c) éventuellement un ou plusieurs composés de formule (III) $(G)_x O R_A \ (III) \ et$
 - d) éventuellement un ou plusieurs composés de formule (IV) $HO-[CH_2-CH(R_1)-O]_n-R_R (IV)$

telle que le rapport pondéral entre le composé de formule (I)
et le composé de formule (II) est compris entre 0,1 et 10,
le rapport pondéral : composé de formule (III)/composé de
formule (I) est compris entre 0 et 1 et
le rapport pondéral : composé de formule (IV)/composé de
formule (II) est compris entre 0 et 1, formules (I), (II),

20 (III) et (IV) dans lesquelles :

Z représente :

<u>soit</u> un groupe $-CH(CH_3)-O-R_2$ dans lequel R_2 représente un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié saturé ou insaturé comportant de 1 à 30 atomes de carbone,

- soit un radical $-CH_2-CH(OH)-R_3$ dans lequel R_3 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 4 atomes de carbone ;
 - y représente un nombre décimal supérieur à 0 et inférieur ou égal à 3x+1;
- x représente un nombre décimal compris entre 1 et 5; n est un nombre entier compris entre 1 et 30; R₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle; G représente le reste d'un saccharide;

R_A et R_B représentent indépendamment l'un de l'autre un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.

Lorsque Z représente un groupe $-CH(CH_3)-OR_2$, il s'agit notamment du radical 1-méthoxy éthyle, 1-éthoxy éthyle,

30

1-propoxy éthyle, 1-isopropoxy éthyle, 1-butoxy éthyle, 1-isobutoxy éthyle, 1-(pentyloxy) éthyle, 1-(dodécyloxy) éthyle ou 1-(octadécyloxy) éthyle.

Lorsque Z représente un radical -CH₂-CH(OH)-R₃, il

s'agit notamment du radical 2-hydroxybutyle.

Par radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, on désigne notamment pour R_{A} et/ou R_{B} les radicaux alkyles ou les radicaux alkènyle.

Par reste d'un saccharide, on désigne pour G un radical bivalent résultant de l'enlèvement sur une molécule de sucre, d'une part d'un atome d'hydrogène d'un groupe hydroxyle et d'autre du groupe hydroxyle anomérique.

Le terme saccharide désigne notamment le glucose ou dextrose, le fructose, le mannose, le galactose, l'altrose, l'idose, l'arabinose, le xylose, le ribose, le gulose, le lyxose, le saccharose, le maltose, le maltotriose, le lactose, le cellobiose, le dextrane, le talose, l'allose, le raffinose, le lévoglucosane, la cellulose ou l'amidon.

La structure oliogomérique (G)_x peut se présenter sous toute forme d'isomèrie, qu'il s'agisse d'isomèrie optique, d'isomèrie géométrique, ou d'isomérie de position; elle peut aussi représenter un mélange d'isomères.

Dans les formules (I) et (III) telles que définies précédemment, le groupe O-RA est lié à G par le carbone anomérique de manière à former une fonction acétal.

Dans les définitions des formules (II) et (IV), le groupe $-[CH_2-CH(R_1)-O]_n$ indique qu'il peut s'agir <u>soit</u> d'une chaîne composée uniquement de groupes éthoxyle $(R_1=H)$, <u>soit</u> d'une chaîne composée uniquement de groupes propoxyle $(R_1=CH_3)$, <u>soit</u> d'une chaîne composée à la fois de groupes éthoxyle et propoxyle. Dans ce dernier cas, les fragments $-CH_2-CH_2O$ et $-CH_2-CH(CH_3)-O$ sont distribués de manière séquencée ou aléatoire.

Dans la formule (I) telle que définie précédemment, le ou les groupes Z sont liés à $(G)_x$ par un atome d'oxygène d'une de ses fonctions hydroxyle.

15

30

35

Lorsque dans la composition telle que définie précédemment, il y a plusieurs composés de formules (I), (II) (III) et/ou (IV), ils se différencient entre eux par les définitions de $R_{\rm A}$ et $R_{\rm B}$ et, éventuellement, dans le cas de produits de formule (I) par les valeurs de y.

Dans une première variante préférée de la présente invention G représente le reste du glucose, x, qui représente le degré moyen de polymérisation du saccharide est compris entre 1,05 et 2,5 et notamment entre 1,1 et 2,0 et y est inférieur ou égal à 2.

Constitue une deuxième variante préférée de la présente invention, la composition telle que définie précédemment pour laquelle les rapports pondéraux : composé de formule (III)/composé de formule (I) et composé (IV)/composé de formule (II) sont égaux à 0 ; dans ce cas, elle ne comprend donc ni composé de formule (III), ni composé de formule (IV).

Dans une troisième variante préférée de la présente invention, dans les formules (II) et (IV), n est inférieur ou égal à 15.

Dans une quatrième variante préférée de la présente invention, dans les formules (I), (II), (III) et (IV), RA et RB comportent, indépendamment l'un de l'autre de 6 à 18 atomes de carbone et représentent notamment un radical hexyle, heptyle, octyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle, hexadécyle, octadécycle, octadécènyle, octadécadiènyle ou octadécatriènyle, lesdits radicaux étant linéaires ou ramifiés.

Dans une cinquième variante préférée de la présente invention, dans les formules (I) et (II), Z représente un groupe 1-(octadécyloxy) éthyle, 1-isobutoxy éthyle ou 2-hydroxybutyle.

L'invention a particulièrement pour objet la composition telle que décrite précédemment, comprenant un ou plusieurs composés de formules (I), un ou plusieurs composés de formules (II), éventuellement un ou plusieurs composés de formules (III) et, éventuellement, un ou plusieurs composés de formules (IV) pour laquelle dans les formules (I), (II), (III) et (IV), les substituants RA et RB sont identiques et

représentent un radical octyle, nonyle, décycle ou 2-éthylhexyle.

L'invention a aussi pour objet un procédé de préparation de la composition (A) telle que définie précédemment caractérisé en ce que le sucre de formule (V)

H-G-OH (V).

est mis en réaction en milieu acide avec un excès d'au moins un alcool de formule (VI)

 $HO-R_A$ (VI)

pour former le mélange (B) comprenant au moins un composé de formule (III) et le mélange en excès d'au moins un alcool de formule (VI), mélange (B) auquel est ajouté au moins un composé de formule (IV) dans un rapport pondéral composés de formule (III)/composés de formules (IV) compris entre 0,1 et 10 pour former un mélange (C) qui est neutralisé puis soumis à une étape de distillation pour éliminer l'excès d'alcool de formule (VI) et former ainsi la composition (D) anhydre comprenant au moins un composé de formule (III) et au moins un composé de formule (IV), composition anhydre (D) qui est mis à réagir avec un composé de formule (VII)

Z'-A (VII)

capable de réagir avec une ou plusieurs fonctions hydroxyles du groupe $(G)_x$, pour conduire à la composition (A).

Dans une variante du procédé décrit ci-dessus, lorsque

RA représente le radical dérivé d'un alcool gras, le composé
de formule (III) peut être obtenu en préparant d'abord un
alkylpolyglycoside avec un alcool léger tel que le méthanol
ou le butanol par éthérification de l'ose correspondant puis,
dans une deuxième étape, en effectuant une transéthérifi
cation avec l'alcool de formule (VI) et en distillant
l'alcool léger.

Par composé de formules (VII) on désigne notamment les époxydes tels que par exemple l'oxyde de butylène, les éthers d'alkyle et de vinyle tels que par exemple l'isobutylvinyléther ou l'octadécylvinyléther.

Dans une variante préférée du procédé tel que décrit cidessous les substituants R_{A} et R_{B} sont identiques.

20

Dans une autre variante préférée du procédé tel que décrit plus haut, le glucose est mélangé à une coupe d'alcools gras correspondant à un mélange d'alcools de formules (VI) pour former le mélange correspondant (B₁) d'alkyl polyglucosides de formules (III₁), correspondant à des composés de formules (III) dans lesquelles G représente le reste du glucose et de l'excès de la coupe d'alcools gras, mélange (B₁) auquel est ajouté un mélange de composés alkoxylés de formules (IV₁), préparé à partir de la même coupe d'alcools gras dans un rapport pondéral composés de formule (III₁)/composés de formules (IV₁) compris entre 0,2 et 5 pour former un mélange (C₁) qui est neutralisé puis soumis à une distillation pour former la composition anhydre (D₁) comprenant un mélange de composés de formules (III₁)

 $(G_1)_x - O - R_A \quad (III_1)$

dans lesquelles G_1 représente le reste du glucose et un mélange de composés alkoxylés de formule (IV $_1$)

$$HO-[CH_2-CH(R_1)-O]_n-R_A(IV_1)$$
,

composition anhydre (D_1) qui est mise à réagir avec un alkyl vinyl éther pour former la composition (A_1) comprenant :

a) un mélange de composés de formule (I₁)

$$[R_2-O-CH(CH_3)]_y-[(G_1)_x-O-R_A]$$
 (I₁)

b) un mélange de composés de formule (II₁)

$$R_2$$
-O-CH(CH₃)-O-[CH₂-CH(R₁)-O]_n-R_A (II₁)

- 25 c) éventuellement un mélange de composés de formule (III₁) $(G_1)_x O R_A (III) et$
 - d) éventuellement un mélange de composés de formule (IV₁)

$$HO-[CH_2)-CH(R_1)-O]_n-R_A$$
 (IV₁).

Dans une autre variante préférée, D_1 est mise à réagir 30 avec l'oxyde de butylène pour donner la composition finale (A_2) comprenant :

a) un mélange de composés de formules (I_2)

$$[CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_2]_{V}-[(G_1)_{x}-O-R_{A}]$$
 (I₂)

b) un mélange de composés de formules (II2)

35
$$CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-[CH_2-CH(R_1)-O]_n-R_A$$
 (II₂

15

20

25

30

35

c) éventuellement un mélange de composés de formules (III₁)

$$(G_1)_x$$
-O-R_A (III₁) et

5 d) éventuellement un mélange de composés de formules (IV_1)

$$HO-[CH_2-CH(R_1)-O]_n-R_A$$
 (IV₁).

Les composés de formules (VI) sont connus de l'homme du métier et disponibles dans le commerce. Les coupes d'alcools gras sont elles aussi connues de l'homme du métier; certaines sont disponibles dans le commerce ou peuvent être obtenues selon des méthodes classiques à partir de graisses ou d'huiles naturelles telles que par exemple, l'huile de coprah, l'huile de palmiste, l'huile de palme, l'huile de soja, l'huile de colza, l'huile de ricin, le suif de boeuf ou l'huile de hareng.

Les composés alkoxylés de formules (IV) sont disponibles dans le commerce ou obtenus par action de l'oxyde d'éthylène et/ou l'oxyde de propylène sur les alcools correspondants selon des méthodes classique connues de l'homme du métier.

L'invention a aussi pour objet la composition anhydre (D) et notamment la composition anhydre (D1) intermédiaires du procédé et de sa variante décrits ci-dessus.

la composition (A), objet de l'invention est tensioactive et elle présente aussi des propriétés antimousse intéressantes. Cette propriété rend son utilisation possible dans de nombreux types d'industrie.

Dans l'industrie agro-alimentaire, ces produits peuvent être utilisés dans le nettoyage et la désinfection des récipients pouvant se trouver au contact des denrées alimentaires; ils peuvent être aussi utilisés comme antimousse dans les industries agro-alimentaires d'extraction telles que les sucreries ou les amidonneries, dans les industries de fermentation telles que les usines de production d'acides aminés, d'acides organiques ou d'enzymes et dans les industries des aliments du bétail.

25

De manière générale, la composition (A) selon l'invention peut être utilisée dans le nettoyage des surfaces dures.

Ces produits peuvent enfin être utilisés dans les formulations détergentes à usage domestique telles que les produits d'entretien ménagers.

Chacune des utilisations citées précédemment représente en elle-même un aspect de la présente invention.

Une composition anti-mousse selon l'invention peut se 10 présenter sous forme concentrée ou diluée, prête à l'emploi.

Lorsqu'elle se présente sous forme concentrée, elle peut comprendre de 5 à 70 % en poids d'au moins un composé de formule (I) et de 5 à 70 % en poids d'au moins un composé de formule (II).

Lorsqu'elle se présente sous forme diluée, elle peut comprendre de 0,004 % à 20 % en poids d'au moins un composé de formule (I) et de 0,004 % à 20 % en poids d'au moins un composé de formule (II).

Les compositions (D) et (D_1) intermédiaires du procédé sont en elles-mêmes tensioactives et peuvent aussi être utilisées pour cette propriété sous forme diluée ou prêtes à l'emploi comme il l'est décrit pour la composition (A).

Selon un autre aspect de l'invention, une composition nettoyante comprend de 2 à 50 % en poids d'un ou plusieurs agents alcalins tels que par exemple la soude ou la potasse et entre 0,001 et 10 % en poids de la composition (A) telle que définie précédemment.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans 30 toutefois la limiter.

Exemple de préparation d'une composition selon l'invention

A) Préparation d'une composition D

a) on fait réagir un mélange d'alcools gras comprenant 50 % en poids d'octanol et 50 % en poids de décanol avec du glucose monohydraté dans un rapport molaire alcools/glucose = 2,6/1, en catalyse acide. On obtient un mélange de 55 %

20

25

en poids d'APG en C_8-C_{10} ayant un degré de polymérisation égal à environ 1,9 et de 45 % d'alcools gras libre.

- b) On fait réagir un mélange d'alcools gras comprenant 50 % en poids d'octanol et 50 % de décanol avec de l'oxyde d'éthylène puis de l'oxyde de propylène de façon à obtenir sur chacun des alcools une pentaéthoxylation puis une tétrapropoxylation.
- c) On prépare ensuite un mélange comportant environ 1/3 d'alcool polyalkoxylés préparés au stade b) et 2/3 du mélange APG + alcool gras préparé au stade a); le mélange est neutralisé jusqu'à pH = 5,6 puis les alcools gras éliminés par distillation.

On obtient ainsi une composition anhydre (D_{1a}) APG/alcools polyalkoxylés ayant un indice d'OH égal à 471 correspondant à une composition (D_1) dans laquelle, pour les formules (III_1) et (IV_1), G représente un reste du glucose x est égal à 1,9

R_A représente un radical octyle ou un radical décyle, n est égal à 9, et,

 R_1 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle En opérant d'une manière analogue à l'exemple A à partir d'une coupe d'alcools en C_{12} - C_{16} dans un rapport molaire avec le glucose de 4/1 et une alkoxylation à 6 moles d'oxyde d'éthylène, on a préparé la composition anhydre (D_{1b}) APG/alcools polyalkoxylés, correspondant à une composition (D_1) dans laquelle pour les formules (III_1) et (IV_1) ,

G représente un reste du glucose

30 x est égal à 1,45

 R_{A} représente un radical dodécyle, un radical tétradécyle ou un radical hexadécyle

m est égal à 6 et

R₁ représente un atome d'hydrogène

35 B) Préparation de compositions (A)

a) blocage par des éthers d'alkyle et de vinyle. La composition anhydre (D_{la}) obtenue au stade A est additionnée de vinyl isobutyl éther en 1 heure à 80°C dans

35

7,5

un rapport de 0,6 mole/mole de tensioactif, en présence d'une quantité catalytique d'acide phosphorique concentré. Après 5 heures à 110°C, on obtient la composition (A_{1a}) recherchée ; Indice d'OH (I_{OH}) = 319 ; point de trouble(10 % butylediglycol (BDG)) : 57,5°C.

En opérant de manière analogue avec 0,9 mole/mole de vinyl isobutyl éther, on obtient la composition (A_{1b}) ; $I_{OH} = 273,9$; point de trouble $(10 \% BDG) = 50 \degree C$

En opérant de manière analogue avec 1,2 mole/mole de vinyl isobutyl éther, on obtient la composition (A_{1c}) ; $I_{OH} = 231,4$, point de trouble $(10 \% BDG) = 41^{\circ}C$.

En opérant de manière analogue avec 0,6 mole/mole de vinyl octadécyl éther, on obtient la composition (A_{1d}) ; $I_{OH}=272,4$.

b) blocage à l'oxyde de butylène

On opère en présence de méthylate de sodium dans le méthanol à 125°C avec 0,6 mole/mole d'oxyde de butylène pendant 12 heures; on obtient la composition (A_{2a}) ; $I_{OH} = 416$; point de trouble (1 % eau) = 47°C.

- c) Analyse des propriétés anti-mousse des compositions selon l'invention.
 - (i) on a préparé différentes solutions comprenant (% en poids) :
 - la composition tensioactive 0,012
- 25 base alcaline à 10 %

- lait en poudre Régilait® en dispersion à 10 %

- eau désionisée q.s.p 100,

la base alcaline comprenant (% en poids) :

tripolyphosphate de sodium : 3,5

30 métasilicate de sodium 5H₂O : 4,2

carbonate de sodium anhydre : 2,3

eau désionisée q.s.p. 100,

(ii) on a soumis la solution à une agitation rotative, pendant trois minutes et on a mesuré la hauteur de mousse (en mm) formée, après un repos de 5 secondes. L'agitation était telle qu'une solution similaire, mais ne comprenant pas de tensioactif démoussant, formait une mousse d'une hauteur de 30 mm.

On a obtenu les résultats suivants :

A	hauteur de
anti-mousse	mousse (mm)
A _{la}	16
A _{1b}	9
A _{1c}	9
A _{1d}	14
A _{2a}	22
Sans anti-	30
mousse	

5 Ces résultats démontrent bien les propriétés anti-mousse des compositions selon l'invention.

REVENDICATIONS

- 1. Composition (A) comprenant :
- 5 a) au moins un composé de formule (I)

$$(Z)_{y} - (G)_{x} - O - R_{A}$$
 (I)

b) au moins un composé de formule (II)

$$Z-O-[CH_2-CH(R_1)-O]_n-R_B$$
 (II)

- c) éventuellement un ou plusieurs composés de formule (III)
- 10 $(G)_x$ -O- R_A (III) et
 - d) éventuellement un ou plusieurs composés de formule (IV) $HO-[CH_2-CH\left(R_1\right)-O]_n-R_B \; (IV)$

telle que le rapport pondéral entre le composé de formule (I) et le composé de formule (II) est compris entre 0,1 et 10,

- 15 le rapport pondéral : composé de formule (III)/composé de formule (I) est compris entre 0 et 1 et le rapport pondéral : composé de formule (IV)/composé de formule (II) est compris entre 0 et 1, formules (I) (II) (III) et (IV) dans lesquelles :
- 20 Z représente :

<u>soit</u> un groupe $-CH(CH_3)-O-R_2$ dans lequel R_2 représente un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié saturé ou insaturé comportant de 1 à 30 atomes de carbone, <u>soit</u> un radical $-CH_2-CH(OH)-R_3$ dans lequel R_3 représente un

- 25 radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 4 atomes de carbone.
 - y représente un nombre décimal supérieur à 0 et inférieur ou égal à 3x+1.
 - x représente un nombre décimal compris entre 1 et 5.
- n est un nombre entier compris entre 1 et 30 R_1 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle. G représente le reste d'un saccharide, R_A et R_B représentent indépendamment l'un de l'autre un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou
- 35 insaturé, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.
 - 2. Composition selon la revendication 1 pour laquelle dans les formules (I) et (III) G représente le reste du

25

glucose, x est compris entre 1,05 et 2,5 et notamment entre 1,1 et 2,0 et y est inférieur ou égal à 2.

- 3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, pour laquelle les rapports pondéraux : composé de formule (III)/composé de formule (I) et composé (IV)/composé de formule (II) sont égaux à 0.
- 4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3 pour laquelle, dans les formules (II) et (IV), n est inférieur ou égal à 15.
- 5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4 pour laquelle, dans les formules (I), (II), (III) et (IV), RA et RB comportent, indépendamment l'un de l'autre de 6 à 18 atomes de carbone et représentent notamment un radical hexyle, octyle, heptyle, nonyle, décyle, undécyle,
- dodécyle, tridécyle, tétradécyle, hexadécyle, octadécycle, octadécènyle, octadécadiènyle ou octadécatriènyle, lesdits radicaux étant linéaires ou ramifiés.
 - 6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5 selon laquelle les formules (I) et (II), Z représente un groupe 1-(octadécyloxy) éthyle, 1-isobutoxy éthyle ou 2-hydroxybutyle.
 - 7. Composition selon la revendication 6 pour laquelle, dans les formules (I), (II), (III) et (IV), les substituants R_A et R_B sont identiques et représentent un radical octyle, nonyle, décycle ou 2-éthyl-héxyle.
 - 8. Procédé de préparation de la composition (A) telle que définie à l'une des revendications l à 7, caractérisé en ce que le sucre de formule (V)

H-G-OH(V)

est mélangé en milieu acide à un excès d'au moins un alcool de formule (VI)

$HO-R_A$ (VI)

pour former le mélange (B) comprenant au moins un composé de formule (III) et le mélange en excès d'au moins un alcool de 35 formule (VI), mélange (B) auquel est ajouté au moins un composé de formule (IV) dans un rapport pondéral composés de formule (III)/composés de formules (IV) compris entre 0,1 et 10 pour former un mélange (C) qui est neutralisé puis soumis

15

20

à une étape de distillation pour éliminer l'excès d'alcool de formule (VI) et former ainsi la composition (D) anhydre comprenant au moins un composé de formule (III) et au moins un composé de formule (IV), composition anhydre (D) qui est mis à réagir avec un composé de formule (VII)

capable de réagir avec une ou plusieurs fonctions hydroxyles du groupe $(G)_x$, pour conduire à la composition (A).

- 9. Variante du procédé selon la revendication 8 pour laquelle les radicaux R_{A} et R_{B} sont identiques.
 - 10. Variante du procédé selon la revendication 9 pour laquelle le glucose est mélangé à une coupe d'alcools gras correspondant à un mélange d'alcools de formules (VI) pour former le mélange correspondant (B₁) d'alkyl polyglucosides de formules (III₁), correspondant à des composés de formules (III) dans lesquelles G représente le reste du glucose et de l'excès de la coupe d'alcools gras, mélange (B₁) auquel est ajouté un mélange de composés alkoxylés de formules (IV₁) préparé à partir de la même coupe d'alcools gras dans un rapport pondéral composés de formule (III₁)/composés de formules (IV₁) compris entre 0,2 et 5, pour former un mélange (C₁) qui est neutralisé puis soumis à une distillation pour former la composition anhydre (D₁) comprenant un mélange de composés de formules (III₁)

 $(G_1)_x - O - R_A \quad (III_1)$

dans lesquelles G_1 représente le reste du glucose et un mélange de composés alkoxylés de formule (IV₁)

$$HO-[CH_2-CH(R_1)-O]_n-R_A(IV_1)$$
,

composition anydre (D_1) qui est mis à réagir avec un alkyl vinyl éther pour former la composition (A_1) comprenant : a) un mélange de composés de formule (I_1)

$$[R_2-O-CH(CH_3)]_y-[(G_1)_x-O-R_A]$$
 (I₁)

b) un mélange de composés de formule (II₁)

$$R_2$$
-O-CH(CH₃)-O-[CH₂-CH(R₁)-O]_n-R_A (II₁)

35 c) éventuellement un mélange de composés de formule (III₁) $(G_1)_x - O - R_A \text{ (III}_1) \text{ et }$

- d) éventuellement un mélange de composés de formule (IV₁) $HO-[CH₂-CH(R₁)-O]_n-R_h \qquad (IV₁).$
- 11. Variante du procédé selon la revendication 10 dans laquelle la composition anhydre (D_1) est mise à réagir avec l'oxyde de butylène pour former la composition (A_2) comprenant :
 - a a) un mélange de composés de formules (I_2) $[CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_2]_y-[(G_1)_x-O-R_A] \qquad (I_2)$
- - c) éventuellement un mélange de composés de formules (III_1)

$$(G_1)_x$$
-O-R_A (III₁) et

d) éventuellement un mélange de composés de formules (IV_1)

$$HO-[CH_2-CH(R_1)-O]_n-R_A$$
 (IV₁).

- 12. Composition anhydre (D) telle que définie à la revendication 8.
- 13. composition anhydre (D_1) telle que définie à la revendication 10.
 - 14. Utilisation de la composition (A) telle que définie à l'une des revendications 1 à 7 comme agent tensio-actif et notamment comme agent anti-mousse.
- 25 15. Utilisation selon la revendication 14 dans le nettoyage des surfaces dures telles que les sols ou les récipients se trouvant notamment au contact de denrées alimentaires.
- 16. Utilisation selon la revendication 14 lors les 30 étapes de fermentation lors de la production industrielle d'acides aminés, d'acides organiques, d'enzymes ou d'aliments du bétail.
- 17. Composition nettoyante comprenant comme additif anti-mousse une composition (A) telle que définie à l'une des revendications 1 à 7.

- 18. Utilisation de la composition telle que définie à la revendication 17 pour le nettoyage domestique, le nettoyage des locaux ou le nettoyage industriel.
- 19. Utilisation des compositions (D) ou (D_1) comme agents tensioactifs.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 97/01840

A. CLASS	SIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 6	B01F17/00 C11D3/00		
	to International Patent Classification(IPC) or to both national class	ification and IPC	
	SEARCHED	·—	
IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classific BO1F C110	cation symbols)	
1	301. 0110		
Documenta	ation searched other than minimum documentation to the extent the	at such documents are included in the fields se	arched
		•	
Electronic o	data base consulted during the international search (name of data	base and, where practical, search terms used	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
C DOCUM	ENTE CONCIDENCE TO DE COLOUR		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category :	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
Α	WO 91 14760 A (HENKEL) 3 Octobe	r 1991	
	see claims 1-9		
	·		
			ľ
		·	
ļ			·
		•	
Furth	er documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in	annex.
° Special cate	egories of cited documents :		
		T" later document published after the intern	ational filing date
"A" documer conside	nt defining the general state of the art which is not red to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with the cited to understand the principle or the	he application but bry underlying the
"E" earlier do	ocument but published on or after the international	invention "X" document of particular relevance; the cla	simod importion
"L" documen	t which may throw doubts on priority claim(s) or	cannot be considered novel or cannot be	e considered to
Which is	cled to establish the publication date of another or other special reason (as specified)	involve an inventive step when the doct Y* document of particular relevance; the cla	
"O" documer	nt referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve an inve document is combined with one or more	entive step when the
other m	eans It published prior to the international filing date but	ments, such combination being obvious in the art.	to a person skilled
later the	n the priority date claimed	"&" document member of the same patent fa	umity
Date of the ac	ctual completion of theinternational search	Date of mailing of the international searc	
		January and State of the State	
14	January 1998	21/01/1998	
Name and ma	ailing address of the ISA	 	
units 1116	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,		
	Fax: (+31-70) 340-3016	Fouquier, J-P	
		.1	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter onel Application No

	ormation on patent family me			PC1/FR	97/01840
Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9114760 A	03-10-91	DE CN	4009533 1055197	A A	26-09-91 09-10-91
					·
	•				
		•			
			·		
					·
	•				

Form PCT/ISA/210 (patent lamily annex) (July 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

e Internationale No PC1/FR 97/01840

A. CLASSI CIB 6	EMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE BO1F17/00 C11D3/00		
Selon la cla	ssification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classif	ication nationale et la CIB	
	NES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
CIB 6	tion minimale consultée (système de classification suivi des symboles BOTF CTID	de classement)	
Documenta	tion consultée autre que la documentationminimale dans la mesure o		
		u ces occuments relevent des domaines s	uriesquets a porte la recherche
Base de do utilises)	nnees électronique consultée au cours de la recherche internationale	(nom de la base de données, et si cela est	réalisable, termes de recherche
C. DOCUM	ENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégone :	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication	dot naceange nodine to	
Guiogone	Total Cas Scale III Scies. Avec.ie cas ecileara, i indication	ces passages peninents	no. des revendications visées
Α	WO 91 14760 A (HENKEL) 3 octobre voir revendications 1-9	1991	
	·		
			·
	•		
			:
·			
	•		
Voir I	a suite du cadre C pour la finde la liste des documents	V I so dominante de familles de bas	
<u> </u>		Les documents de familles de bre	vers som inkliddesen amleke
"A" docume:	nt définissant l'état général de latechnique, non	 document ultérieur publié après la date date de priorité et n'appartenenant par lechnique pertinent, mais citépour coi 	s à l'état de la
"E" docume	iré comme particulièrement pertinent nt antérieur, mais publié à la date dedépôt international	ou la théorie constituant la base del'in	vention
ou aprè "L" documer priorité	es cette date 11 pouvant jeter un doute sur une revendcation de 12 un cité pour déterminer le date depublication d'	(* document particulièrement pertinent; l'i être considérée comme nouvelle ou c inventive par rapport au document coi (* document particulièrement pertinent; l'i document particulièrement pertinent; l'i	omme impliquant une activité nsidéré isolément
autre ci	nvention revendiquee quant une activité inventive ou plusieurs autres		
"P" documer	nbinaison étant évidente		
	eurement à la date de priorité revendiquée - ¿ lie la recherche internationale a étéeffectivement achevée	Oate d'expédition du présent rapport de	
14	janvier 1998	21/01/1998	
Nom et adres	se postale de l'administrationchargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Fonctionnaire autorisé	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo rd, Fax: (+31-70) 340-3016	Fouquier, J-P	
ormulairo PCT/I	SA/210 (deuxième feutle) (inillet 1992)		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No

Renseignements relatifs	membres de familles de brevets		1	97/01840	•
Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) famille de bi) de la revet(s)	Date de publication	
WO 9114760 A	03-10-91	DE 4009! CN 1055	533 A 197 A	26-09-91 09-10-91	
·	·				
			. •		
	·				
	•				

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)